

L17 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1987-286235 [41] WPINDEX
 DNC C1987-121361
 TI Metal complex azo dyestuff cpds. prodn. by one pot process - by
 diazotising amine, coupling and metallisation, giving good yield and
 purity.
 DC A60 E21 F06
 IN CHAMBON, B; JAGER, H H; OXENIUS, R; PUNTENER, A; JAEGER, H H; PUENTENER, A
 PA (CIBA) CIBA GEIGY AG; (CIBA) CIBA GEIGY CORP
 CYC 10
 PI EP 241414 A 19871014 (198741)* DE 35p
 R: BE CH DE ES FR GB LI
 — JP 62225563 A 19871003 (198745) <--
 BR 8701207 A 19880112 (198808)
 EP 241414 B 19910508 (199119)
 R: BE CH DE ES FR GB LI
 DE 3769826 G 19910613 (199125)
 ES 2022444 B 19911201 (199202)
 US 5204453 A 19930420 (199317) 19p C09B041-00
 JP 08022969 B2 19960306 (199614) 26p C09B045-01
 ADT EP 241414 A EP 1987-810143 19870312; JP 62225563 A JP 1987-61406 19870318;
 US 5204453 A Cont of US 1987-25469 19870313, Cont of US 1990-617486
 19901121, US 1991-815839 19911230; JP 08022969 B2 JP 1987-61406 19870318
 FDT JP 08022969 B2 Based on JP 62225563
 PRAI CH 1986-1087 19860318; CH 1986-3061 19860730
 REP A3...8748; DE 350697; EP 19152; EP 88271; No-SR.Pub; US 1480640
 IC C09B029-06; C09B045-01; D06P001-10
 ICM C09B041-00; C09B045-01
 ICS C09B029-06; D06P001-10
 AB EP 241414 A UPAB: 19930922
 In the prodn. of 1:2-Cr, 1:2-Co, 1:2-Ni or 1:2-Fe complex azo dyestuffs
 (I) by diazotisation, coupling and metallisation without intermediate
 isolation of the coupling prod., the novel features are that amine(s) (II)
 of the benzene or naphthalene series is diazotised and coupled with
 coupling component(s) (III) of the benzene, naphthalene or heterocyclic
 series, so that the intermediate azo dyestuff (IV) contains gps., suitable
 for complexing, and diazotisation or coupling is carried out in the
 presence of a cpd. (V) yielding the Cr, Co, Ni or Fe atom.
 (II) and (III) each contain a gp. suitable for complexing and pref.
 are of the formulae: HX-A-NH₂ (II); HB-YH (III); A = radical of diazo
 component of benzene or naphthalene series, opt. substd. by 1-4C alkyl,
 1-4C alkoxy, halogen, SO₂, sulphamoyl, N-1-4-C-alkylsulphamoyl, N-1-4-
 C-alkoxy- 1-4 C-alkylsulphamoyl, phenylaminosulphonyl,
 carboxyphenylaminosulphonyl, 1-4 C alkylsulphonyl, 2-5 C alkanoylamino,
 CN, CF₃ and SO₃H; X = -O- or -COO-; B = radical of a coupling component of
 the benzene, naphthalene or heterocyclic series, pref. acetoacetanilide,
 1-phenyl-3-methyl -5-pyrazolone, 1- or 2-naphthol or 2-naphthylamine, opt.
 substd. by halogen, 1-4 C alkyl, CN, sulphamoyl, 2-5C alkanoylamino, 2-5C
 alkoxycarbonylamino, 1-4 C alkylsulphonylamino, 1-4 C alkoxy, SO₃H, OH, Ph
 or -SO₂-CH₂-O-; Y = -O- or -N(R)-; R = H, 1-4 C alkyl or Ph. In partic.
 (II) is anilinesulphonic acid (IIA) and (III) is 8-hydroxyquinoline
 (IIIA). (V) is a Ni or esp. Cr or Co cpd.
 ADVANTAGE - The process is claimed for prepn. of symmetrical and
 mixed (I). (I) are claimed for dyeing and printing natural or synthetic
 textile fibre materials, esp. natural or synthetic polyamide fibre
 materials and leather and as good mordant dyestuffs.

FS CPI
 FA AB
 MC CPI: A03-C01; A05-F01E1; A08-E03A; A12-S05N; E21-B02; E21-B03; E21-B04;
 F03-F02; F03-F06A; F03-F25

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-225563

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月3日

C 09 B 45/00

7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全30頁)

⑭ 発明の名称 1:2-金属錯塩アゾ染料の製造方法

⑮ 特 願 昭62-61406

⑯ 出 願 昭62(1987)3月18日

優先権主張 ⑰ 1986年3月18日 ⑱ スイス(CH) ⑲ 1087/86-2

⑳ 発 明 者 ベルナル シャンボ フランス国, 68220 ミシエルバシユ ル オー, リユ
ン サン ジュステイン 2
㉑ 発 明 者 ホルスト ハイブリッ スイス国, ベツテンゲン 4126, ウーレンヴェク 10
ヒ イエーガー
㉒ 発 明 者 リュディガー オクセ 西ドイツ国, ラインフェルデン 7888, ブルネンヴェク
ニウス 15
㉓ 出 願 人 チバーガイギ アクチ スイス国, バーゼル 4002, クリベツクストラーセ 141
エンゲゼルシャフト
㉔ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外5名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

1:2-金属錯塩アゾ染料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. カップリング生成物を単離することなく、ジアゾ化、カップリング、及び金属化によって1:2-クロム、1:2-コバルト、1:2-ニッケルまたは1:2-鉄-錯塩アゾ染料を製造する方法において、少なくとも1種のベンゼン系またはナフタリン系のアミンを水溶液中でジアゾ化し、そしてベンゼン系またはナフタリン系または複素環系の少なくとも1種のカップリング成分に該ジアゾ化合物をカップリングし、この際中間体として得られるアゾ染料が金属錯塩形成に適する基を含有しており、そして該ジアゾ化または該カップリングがクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物の存在下において実施されることを特徴とする方法。

2. 金属錯塩形成に適する基を含有する少な

くとも1種のベンゼン系またはナフタリン系のアミンを水溶液中でジアゾ化し、そして金属錯塩形成に適する基を含有するベンゼン系またはナフタリン系または複素環系の少なくとも1種のカップリング成分に該ジアゾニウム塩をカップリングし、この際該ジアゾ化または該カップリングがクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物の存在下において実施されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. ジアゾ化またはカップリングをクロム原子、コバルト原子またはニッケル原子を供与する化合物の存在下において実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項および第2項のいずれかに記載の方法。

4. カップリング成分の水溶液がクロム原子、コバルト原子、鉄原子またはニッケル原子を供与する化合物を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項および第2項

のいずれかに記載の方法。

5. クロム原子またはコバルト原子を供与する化合物を使用することを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

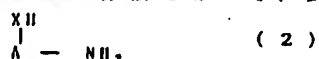
6. カップリングを40乃至100℃、好ましくは55乃至85℃、特に好ましくは70乃至80℃の温度で実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項のいずれかに記載の方法。

7. 金属化を40乃至160℃、好ましくは60乃至160℃の温度で実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項のいずれかに記載の方法。

8. 金属化を1乃至6バール、好ましくは2乃至4バールの圧力で実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項および7項のいずれかに記載の方法。

9. 式

てA及びBに結合されている]の対称形1:2-金属錯塩アゾ染料を製造するための特許請求の範囲第2項に記載の方法において、式

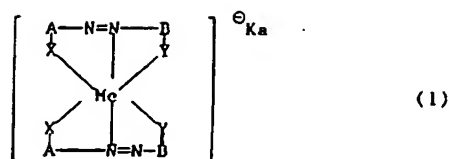


(式中、AとXは式(1)において定義した意味を有する)のアミンをジアゾ化し、そして式



(式中、BとYは式(1)において定義した意味を有する)のカップリング成分の溶液がクロム原子、コバルト原子または鉄原子、特にクロム原子または鉄原子を供与する化合物を含有しているそのカップリング成分に該ジアゾニウム塩をカップリングすることを中心とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

10. 混合1:2-金属錯塩アゾ染料を製造するための特許請求の範囲第2項に記載の方法において、少なくとも1種の式



[式中、

Aはそれぞれベンゼン系またはナフタリン系のジアゾ成分の同一の残基、

Bはそれぞれベンゼン系またはナフタリン系または複素環系のカップリング成分の同一の残基、

Xはそれぞれ-O-または-COO-基、

Yはそれぞれ-O-または-N(R)-基(ここでRは水素、C、-C、-アルキルまたはフェニルを意味する)を意味し、

Meはクロム、コバルトまたは鉄、好ましくはクロムまたはコバルト、

そしてKaは陽イオンを意味する、

なおX及びYはアゾ基に隣接する位置におい



(式中、Aはベンゼン系またはナフタリン系のジアゾ成分の残基、そしてXは-O-または-COO-基を意味する)のアミンをジアゾ化しそして少なくとも1種の式



[式中、Bはベンゼン系またはナフタリン系または複素環系のカップリング成分の残基を意味しそしてYは-O-または-N(R)-基(ここでRは水素、C、-C、-アルキルまたはフェニルを意味する)を意味する]の少なくとも1種のカップリング成分に該ジアゾニウム塩をカップリングする、ただし、この際該カップリング成分の溶液はクロム原子、コバルト原子または鉄原子、特にクロム原子またはコバルト原子を供与する化合物を含有しており、また少なくとも2つの式(2)のアミンまたは少なくとも2つの式(3)のカップリ

ング成分が使用され、そしてXはアミノ基に隣接する位置で残基Aに結合しており、Yはカップリング位置に隣接する位置で残基Bに結合しているものである、ことを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

11. Aが、場合によっては C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、スルファモイル、 $N-C_1-C_4$ -アルキルスルファモイル、 $N-C_1-C_4$ -アルコキシ- C_1-C_4 -アルキルスルファモイル、フェニルアミノスルホニル、カルボキシフェニルアミノスルホニル、 C_1-C_4 -アルキルスルホニル、 C_2-C_5 -アルカノイルアミノ、シアノ、トリフルオロメチルまたはスルホによって置換されることが出来るベンゼン系またはナフタリン系の残基を意味する式(2)のアミンを使用することを特徴とする特許請求の範囲第9項および10項のいずれかに記載の方法。

12. 式(3)のカップリング成分としてまたは式(3)に

の溶液がクロム原子またはコバルト原子を供与する化合物を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項および第5項乃至第8項のいずれかに記載の方法。

14. アミンとカップリング成分とのモル比あるいはすべてのアミンの合計とすべてのカップリング成分の合計とのモル比が0.9:1.0乃至1.1:1.0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載の方法。

15. カップリング成分の合計またはジアゾ成分の合計の金属化剤に対するモル比が

1.2:1.0乃至2.4:1.0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載の方法。

16. 金属供与化合物を1乃至20%過剰に使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至15項のいずれかに記載の方法。

17. 特許請求の範囲第1項に記載の方法によって製造された1:2-クロム-、1:2-コバル

による2つのカップリング成分の混合物として、場合によってはハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、シアノ、スルファモイル、 C_2-C_5 -アルカノイルアミノ、 C_2-C_5 -アルコキシカルボニルアミノ、 C_1-C_4 -アルキルスルホニルアミノ、 C_1-C_4 -アルコキシ、スルホ、ヒドロキシル、フェニルまたは $-SO_2-CH_2-O-$ によって置換されることが出来るアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-または2-ナフトールまたは2-ナフチルアミンを使用することを特徴とする特許請求の範囲第9項および10項のいずれかに記載の方法。

13. 対称形1:2-クロム錯塩アゾ染料または1:2-コバルト錯塩アゾ染料を製造するための特許請求の範囲第1項および第5項乃至第8項のいずれかに記載の方法において、アニリンスルホン酸をジアゾ化し、そして該ジアゾ中間体を8-ヒドロキシキノリンにカップリングする、ただしこの際のカップリング成分

ト-、1:2-ニッケル-または1:2-鉄-錯塩アゾ染料を天然または合成の繊維材料、特に天然または合成のポリアミド繊維材料ならびに皮革の染色または捺染のため、あるいはまた木材媒染染料として使用する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カップリング生成物を単離することなく、ジアゾ化またはカップリングを金属供与化合物の存在下で行なうことにより、該ジアゾ化、カップリング、及び金属化によって対称形または混合形1:2-金属錯塩アゾ染料を製造するための新規な方法に関する。

1つの金属原子につき2つの同じアゾ配位子を含有する対称形1:2-金属錯塩アゾ染料、または少なくとも2つの対称形錯塩と少なくとも1つの非対称形錯塩からなる混合1:2-金属錯塩アゾ染料を製造するための従来常用の製造方法は、たとえば、下記のごとき工程によっていた：

- 金属錯塩形成に適する基を有するアミンを低温でジアゾ化する；
- 金属錯塩形成に適する基を含有するカップリング成分にジアゾニウム塩を通常低温でカップリングする；
- 塩析と濾過とによってカップリング生成物

分離作業が必要であることである。

さらにまた、この既知方法は純粋な水性系製造方法に比較して大きな廃水汚染を惹起するという欠点もある。

しかして、置くべきことに、今回本発明によって上記した欠点を有していない、そして簡単な方法で1:2-金属錯塩アゾ染料を製造することが可能である新規な製造方法が開発された。

すなわち、本発明はカップリング生成物の単離なしにジアゾ化、カップリングおよび金属化によって1:2-クロム-、1:2-コバルト-、1:2-ニッケル-または1:2-鉄-錯塩アゾ染料を製造する方法に関し、本発明の方法は水性溶液中で少なくとも1種のベンゼン系またはナフタリン系のアミンをジアゾ化し、そしてベンゼン系またはナフタリン系または複素環系の少なくとも1種のカップリング成分に該ジアゾニウム塩をにカップリングし、この際中間体として得られるアゾ染料は金属錯

を単離する；

- そのカップリング生成物を溶解または懸濁する；
- そのカップリング生成物を金属化する；
- そして
- 1:2-金属錯塩アゾ染料を単離する。

この従来法の欠点は、たとえば下記の工程が時間および材料を浪費することである。

- カップリング生成物の、たとえば、塩析と濾過とによる単離；
- 金属化工程のために場合によっては加熱しながらカップリング生成物を再度溶解する。

さらに、カップリング反応と金属化とを有機溶剤、特に水を含んでいる水と混和性のある有機溶剤中で実施することによってカップリング生成物を単離することなく対称形または混合形1:2-金属錯塩アゾ染料を製造する方法も既知である。

この方法の欠点は有機溶剤の分離が不可欠であり、複雑な染料、水、有機溶剤の三者の

塩形成に適する基を含有しており、そしてジアゾ化またはカップリングがクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物の存在下で実施されることを特徴とする。

本発明の方法はつぎのような置くべき利点を有している：

- カップリング生成物の複雑な単離が省略できる；
- ジアゾ化、カップリングおよび金属化が、総ての三つの工程用の単一反応器を用いて実施可能である；
- 高いカップリング温度が使用できるので反応時間が短縮されそしてただちに金属化が実施できる；
- 反応を濃縮溶液中で実施できる。

本発明方法によれば、さらに敏感なアゾ染料が好収率かつ高純度で得られる。これはアゾ中間体が反応混合物中に存在している金属と錯塩を形成することによってカップリング

直後酸性pH領域内においても安定化されうるからである。

本発明の方法においては、ジアゾ化またはカップリングはクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物の存在下実施される。この金属供与化合物の存在下ジアゾ化を実施する場合は、金属供与化合物がジアゾニウム塩溶液の構成成分となる。したがって、金属供与化合物はジアゾ化およびカップリングの工程において存在する。金属供与化合物の存在下のカップリングとは、その金属供与化合物がカップリング成分の溶液の構成成分であることを意味する。

本発明の方法の好ましい実施態様においては、水溶液中で、金属錯塩形成に適する基を含有するベンゼン系またはナフタリン系の少なくとも1種のアミンをジアゾ化し、そして金属錯塩形成に適する基を有するベンゼン系またはナフタリン系または複素環系の少なくとも1種のカップリング成分に該ジアゾニウ

プリングを40乃至100℃の温度で実施するのが適当であり、55乃至85℃が好ましく、70乃至80℃が特に好ましい。カップリング反応の開始温度は0乃至100℃、好ましくは40乃至60℃である。

カップリングは酸性のpH領域でもアルカリ性pH領域でも実施可能であるので、pH値は広い範囲から選択できる。一般的にはpH0.5乃至11の範囲が有利であることが認められている。

金属化は一般に40乃至160℃の温度範囲、好ましくは60乃至120℃、特に好ましくは75乃至100℃の温度で実施される。この場合、100℃以上の温度を使用する時には操作を密閉容器中、加(過)圧下で行なう。圧力は1乃至6バールが適当であり、特に2乃至4バールが有利であることが判明している。金属化は通常2乃至12のpH値範囲で実施される。

本発明の方法は、有機溶剤の添加なしに水

ム塩をカップリングする、そして、この際に該ジアゾ化または該カップリングがクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物の存在下で実施される。

本発明の方法のいま1つの好ましい実施態様においては、ジアゾ化またはカップリングがクロム原子、コバルト原子またはニッケル原子を供与する化合物の存在下実施される。本発明の方法のさらにいま1つの好ましい実施態様においては、カップリング成分の水溶液がクロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物を含有する。

本発明の方法においてはクロム原子またはコバルト原子を供与する化合物を使用するのが特に好ましい。

少なくとも1種のカップリング成分への少なくとも1種のジアゾニウム塩のカップリングは0℃以上の温度、一般にはたとえば0乃至100℃の温度において実施される。カッ

溶液中で実施される。その水溶液は、場合によっては、ジアゾ化及び金属化に必要な化合物、たとえば、亜硝酸ナトリウムと硫酸コバルト、塩化鉄(Ⅲ)、クロムサリチル酸ナトリウムまたは硫酸ニッケルなどのほかにさらに塩類を含有することができる。たとえば Na_2SO_4 、 MgCl_2 、または NaCl のごときアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、あるいは酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウムのごときカルボン酸の塩を直接塩の形で、あるいは金属化の際には部分的または完全に中和される遊離酸の形で添加することができる。さらに消泡剤のような溶液または懸濁物の性状に影響を与える化合物を含有することもできる。

少なくとも1種のアミンのジアゾ化はそれ自体公知の方法で実施される。すなわち、たとえばpH0.1乃至2の酸性溶液中、-10℃から+70℃の温度範囲において、場合によっては断熱的条件下において、亜硝酸ナト

リウムのごときジアゾ化剤を使用してアミンをジアゾニウム塩に変換することによって実施される。

本発明の方法に使用されるアミンおよびカップリング成分は、つぎのような態様で金属錯塩形成に適する基を含有する。すなわち、ジアゾ成分かまたは特に好ましくはカップリング成分が金属錯塩形成に適する二つの基を含有しており、その一方の基は共有結合を形成できそして他方の基は配位結合を形成するものである。あるいは、ジアゾ成分とカップリング成分とがそれぞれ金属錯塩形成に適する一つの基を有し、この場合その基は一般に共有結合を形成しうるものである。

金属錯塩形成に適する基で置換された本発明の方法に使用されるアミンは、その基を好ましくはアミノ基に対して o -位置に含有する。そして金属錯塩形成に適する基で置換された本発明方法で使用されるカップリング成分は、その基を好ましくはカップリング部位

チル： C_1-C_4 -アルコキシたとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシ；ハロゲンたとえばフッ素、塩素または臭素；ニトロ、シアノ、トリフルオロメチル、 $-SO_2NH_2$ 、 $N-(C_1-C_4)$ -アルキルスルファモイルたとえば N -メチルスルファモイル、 $N-C_1-C_4$ -アルコキシ- C_1-C_4 -アルキルスルファモイルたとえば $N-(\beta$ -メトキシエチル)-スルファモイル、フェニルアミノスルホニル、カルボキシフェニルアミノスルホニル； C_1-C_4 -アルキルスルホニルたとえばメチルスルホニル； C_2-C_6 -アルカノイルアミノたとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ、ベンジルスルホン、 C_1-C_4 -ヒドロキシアルキルスルホニル、 $N-C_1-C_4$ -ヒドロキシアルキルスルファモイル、スルホ。

アミノ基に対して o -位置に金属化に適す

に隣接する位置に含有する。

金属錯塩形成に適する基としてはたとえばつぎのものが考慮される。すなわち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メトキシ基またはアミノ基、さらには場合によってはヒドロキシ、 C_1-C_4 -アルコキシまたはハロゲンによって置換されたモノ- C_1-C_4 -アルキルアミノまたはフェニルアミノである。

金属錯塩形成に適するその他の基は、配位結合を形成しうる基である。たとえば、キノリン中の窒素原子のごとき芳香族性複素環式環の中に存在するヘテロ原子である。

本発明の方法に使用するのに好適なベンゼン系またはナフタリン系アミンは、アゾ染料の通常の置換基を含有しうる。

そのような置換基の代表的な例としては次ぎのものが挙げられる：

C_1-C_4 -アルキルたとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブ

チルを含有しているアミンを使用するのが好ましい。

適当なアミンの例を以下に列挙する：

- 2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
- 2-アミノ-1-メトキシベンゼン、
- アントラニール酸、
- 4-または5-スルホンアミド-アントラニール酸、
- 3-または5-クロルアントラニール酸、
- 4-クロルおよび4、6-ジクロル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
- 4-または5-または6-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
- 4-クロルおよび4-メチル-および4-アセチルアミノ-6-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
- 6-アセチルアミノ-および6-クロル-4-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
- 4-シアノ-2-アミノ-1-ヒドロキシベ

ンゼン、
 4-メトキシ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-5-メチルおよび-5-ベンジルスルホン、
 2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-メチル、-エチル、-クロルメチルおよび-ブチルスルホン、
 6-クロル、5-ニトロおよび6-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-メチルスルホン、
 2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-または-5-スルファミド、2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-または-5-スルホ-N-メチルアミド及び2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-または-5-N-β-ヒドロキシエチルアミド、
 2-アミノ-1-メトキシベンゼン-4-スルホアニリド、
 4-メトキシ-5-クロル-2-アミノ-1-
 2、5-ジメトキシアニリン、
 2-アニシジン-4-または-5-β-ヒドロキシエチルスルホン、
 4-メチル-6-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 2-アミノ-4-スルホ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4-クロル-6-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 6-クロル-4-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 5-ニトロ-4-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4-ニトロ-6-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 6-ニトロ-4-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 2-アミノ安息香酸、
 2-アミノ-5-スルホ安息香酸、
 4-アセチルアミノ-2-アミノ-1-ヒド

-ヒドロキシベンゼン、
 4-メチル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4-クロル-5-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 5-ニトロ-4-メチル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 5-ニトロ-4-メトキシ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 3、4、6-トリクロル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 6-アセチルアミノ-4-クロル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4、6-ジニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4-ニトロ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-5-または-6-スルホンアミド、
 4-または5-クロルアニシジン、
 4-または5-ニトロアニシジン、
 2-メトキシ-5-メチルアニリン、
 ロキシベンゼン、
 4-アセチルアミノ-6-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 5-アセチルアミノ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 6-アセチルアミノ-4-スルホ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、
 4-クロル-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-5-スルファミド、
 2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-(N-2'-カルボキシフェニル)-スルファミド、
 1-アミノ-2-ヒドロキシ-4-スルホナフタリン、
 1-アミノ-2-ヒドロキシ-4-スルホ-6-ニトロナフタリン、
 1-アミノ-2-ヒドロキシ-4-スルホ-6-アセトアミドナフタリン、
 1-アミノ-2-ヒドロキシ-4、8-ジスルホナフタリン、

1 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - 6 - スルホナフタリン、

1 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - 7 - スルホナフタリン、

1 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - 8 - スルホナフタリン、

2 - アミノ - 1 - ヒドロキシ - 4 - スルホナフタリン、

2 - アミノ - 1 - ヒドロキシ - 6 - スルホナフタリン、

2 - アミノ - 1 - ヒドロキシ - 6 - スルホ - 4 - ニトロベンゼン、

金属化に適する基を含有していないアミンの例を次ぎに示す：

2 - アミノ - 1, 1' - ジフェニルスルホン、

2 - アミノ - 4 - クロル - 1 - フェニル - 2' - ナフチルスルホン、

2 - アミノ - 4' - メチル - 1, 1' - ジフェニルスルホン、

2 - アミノ - 1 - フェニル - 2' - ナフチルスルホン - 4 - スルファミド、

アニリン - 2 - N - エチル - N - フェニルスルファミド、

2 - クロル - 5 - (4' - クロルフエニルカルボニル) - アニリン、

アニリン - 4 - N (2' - メチルフエニル) - スルファミド、

アニリン - 4 - N (2' - クロルフエニル) - スルファミド、

アニリン - 4 - N (3' - トリフルオロメチルフエニル) - スルファミド、

アニリン - 2 - N - メチル - N - シクロヘキシルスルファミド、

4 - メチルアニリン - 3 - N - フェニルスルファミド、

4 - メチルアニリン - 3 - N - エチル - N - フェニルスルファミド、

2 - トリフルオロメチル - 4 - アセチルアミノアニリン、

2 - アミノ - 4' - クロル - 1, 1' - ジフェニルスルホン、

2 - アミノ - 1 - フェニル - 2' - ナフチルスルホン、

4 - アミノ - 4' - クロル - 1, 1' - ジフェニルスルホン、

4 - アミノ - 1, 1' - ジフェニルスルホン、

アニリン - 4 - スルファミド、

アニリン - 4 - N - メチルスルファミド、

アニリン - 4 - N - エチルスルファミド、

アニリン - 2 - N - メチル - N - β - ヒドロキシエチルスルファミド、

アニリン - 4 - N - メチル - N - β - ヒドロキシエチルスルファミド、

アニリン - 4 - N, N - β - ジメチルスルファミド、

アニリン - 4 - N - フェニルスルファミド、

2 - クロル - 5 - (4' - メチルフエニルカルボニル) - アニリン、

2 - クロルアニリン、

2 - メトキシ - 5 - クロルアニリン、
アニリン、

2 - エトキシ - アニリン、

2 - (2' - クロルフエノキシ) - 5 - クロルアニリン、

アニリン - 3 - N - エチル - N - フェニルスルファミド、

2, 4 - ジ (0 - メチルフエノキシ) - アニリン、

2 - フェノキシアニリン - 5 - N - エチル - N - フェニルスルファミド、

2 - (2' - メチルフエノキシ) - アニリン、

2 - メトキシアニリン - 5 - スルファミド、

2 - フェノキシアニリン、

2 - フェノキシアニリン - 5 - クロルアニリン、

2, 3 - または 3, 4 - または 2, 4 - または 2, 5 - または 3, 5 - または 2, 6 - ジ

クロルアニリン、

2-(2'-クロルフェノキシスルホニル)、

-5-メチルアニリン、

2-, 3-または4-スルホアニリン、

カップリング成分としては下記のグループのカップリング成分が考慮される:

-OH-基に対してo-位置でカップリングするナフトール。これは置換されていないかまたはつぎのような置換基で置換されていてもよい。ハロゲンたとえば塩素、アミノ、アシルアミノたとえば C_6H_5- 、 C_6H_5- アルカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ、アシルたとえば C_6H_5- 、 C_6H_5- アルカノイル、ベンゾイル、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキル、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルコキシ、スルホンアミド基、N-モノ-またはN,N-ジ-置換されたスルホンアミド基、スルホ基およびスルホン基。

-アミノ基に対してo-位置でカップリングするナフチルアミン。これは置換されていないかまたはハロゲンとくに臭素、 C_6H_5- 、 C_6H_5-

ノによって1-位置において置換されており、そしてシアノ基またはカルボンアミド基を3-位置に有し、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキル基とくにメチル基を4-位置に有する。

-アセト酢酸アニリドまたはアキト酢酸ナフチルアミドおよびベンゾイル酢酸アニリド。これらはアニリド環において場合によっては C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキル基、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルコキシ基、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキルスルホニル基、 C_6H_5- 、 C_6H_5- ヒドロキシアルキル基、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルコキシ- C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキル基または C_6H_5- 、 C_6H_5- シアノアルキルスルホニル基、スルホンアミド基、N-アルキル化スルホンアミド基、スルホ、アセチルアミノまたはハロゲンによって置換されていてもよい。

-低級アシルアミノ基および/または1乃至5個の炭素原子を有するアルキル基によって置換され、そしてo-位置でカップリングするフェノール。

-一個または二個のヒドロキシル基で置換さ

アルキル、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルコキシ、スルホンアミド基、モノ-またはジ-置換されたスルホンアミド基、スルホ基およびスルホン基によって置換されていてもよい。

-5-ピラゾロン。これは、置換されていないかまたは塩素、ニトロ、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキル、 C_6H_5- 、 C_6H_5- アルコキシ、スルホンアミド基、N-アルキル化スルホンアミド基、スルホ基またはスルホン基によって、そして特にアミノ基によって置換されたフェニル基またはナフチル基を1-位置に有する。

-2-, 6-ジヒドロキシ-3-シアノ-または-3-カルボンアミド-4-アルキルピリジンおよび6-ヒドロキシ-2-ピリドン。これらは、置換されていないかまたは置換された C_6H_5- 、 C_6H_5- アルキルたとえばメチル、イソプロピル、 β -ヒドロキシエチル、 β -アミノエチル、 γ -イソプロポキシプロピルによって、または-NH₂、または置換アミノ基たとえばジメチルアミノまたはジエチルア

れたキノリン。

かかるカップリング成分の例を以下に記載する:

2-ナフトール、

1-ナフトール、

1-ヒドロキシナフタリン-4-または-5-スルホン酸、

1-, 3-または1-, 5-ジヒドロキシナフタリン、

1-ヒドロキシ-7-アミノナフタリン-3-スルホン酸、

2-ナフトール-6-スルホンアミド、

1-ヒドロキシ-7-N-メチル-または-N-アセチルアミノナフタリン-3-スルホン酸、

2-ナフトール-6- β -ヒドロキシエチル-スルホン、

1-ヒドロキシ-6-アミノ-または-6-N-メチル-または-6-N-アセチルアミノナフタリン-3-スルホン酸、

- 1 - ヒドロキシ - 7 - アミノナフタリン - 3, 6 - ジスルホン酸、
 1 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタリン - 3, 5 - ジスルホン酸、
 1 - アセチルアミノ - 7 - ナフトール、
 1 - ヒドロキシ - 6 - N - (4' - アミノフェニル) - アミノナフタリン - 3 - スルホン酸、
 1 - ヒドロキシ - 5 - アミノナフタリン - 3 - スルホン酸、
 1 - プロピオニルアミノ - 7 - ナフトール、
 2 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタリン - 4 - スルホン酸、
 1 - カルボメトキシアミノ - 7 - ナフトール、
 1 - ヒドロキシ - 8 - アミノナフタリン - 5 - スルホン酸、
 1 - カルボエトキシアミノ - 7 - ナフトール、
 1 - ヒドロキシ - 8 - アミノナフタリン - 5 - クロル - 1 - ナフトール、
 2 - ナフチルアミン、
 2 - ナフチルアミン - 1 - スルホン酸、
 2 - アミノナフタリン - 5 -, - 6 - または - 7 - スルホンアミド、
 2 - アミノ - 6 - N - (メチル、エチル、イソプロピル、 β - オキシエチルまたは γ - メトキシプロピル) ナフタリン - 6 - スルホンアミド、
 2 - アミノナフタリン - 6 - スルホアニリド、
 2 - アミノナフタリン - 6 - N - メチルスルホンアニリド、
 1 - アミノ - ナフタリン - 3 -, - 4 - または - 5 - スルホンアミド、
 1 - アミノナフタリン - 5 - メチル - または - エチルスルホン、
 5, 8 - ジクロル - 1 - アミノナフタリン、
 2 - フェニル - アミノナフタリン、
 2 - N - メチルアミノナフタリン、
 5, 7 - ジスルホン酸、
 1 - カルボプロポシアミノ - 7 - ナフトール、
 1 - ヒドロキシ - 8 - アミノナフタリン - 3 - スルホン酸、
 1 - ジメチルアミノスルホニルアミノ - 7 - ナフトール、
 6 - アセチルアミノ - 2 - ナフトール、
 1 - ヒドロキシ - 8 - アミノ - ナフタリン - 3, 5 - または - 3, 6 - ジスルホン酸、
 4 - アセチルアミノ - 2 - ナフトール、
 2 - ヒドロキシ - 5 - アミノ - ナフタリン - 4, 7 - ジスルホン酸、
 4 - メトキシ - 1 - ナフトール、
 4 - アセチルアミノ - 1 - ナフトール、
 1 - ナフトール - 3 -, - 4 - または - 5 - スルホンアミド、
 2 - ナフトール - 3 -, - 4 -, - 5 -, - 6 -, - 7 - または - 8 - スルホンアミド、
 5, 8 - ジクロル - 1 - ナフトール、
 2 - N - エチルアミノナフタリン、
 2 - フェニルアミノナフタリン - 5 -, - 6 - または - 7 - スルホンアミド、
 2 - (3' - クロルフェニルアミノ) - ナフタリン - 5 -, - 6 - または - 7 - スルホンアミド、
 6 - メチル - 2 - アミノナフタリン、
 6 - ブロム - 2 - アミノ - ナフタリン、
 6 - メトキシ - 2 - アミノ - ナフタリン、
 1, 3 - ジメチルピラゾロン、
 3 - メチル - 5 - ピラゾロン、
 1 - フェニル - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン、
 1 - フェニル - 3 - カルボンアミド - 5 - ピラゾロン、
 1 - (2' -, 3' - または 4' - メチルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン、
 1 - [3' - または 4' (β - ヒドロキシエチルスルホニル) - フェニル] - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン、

1 - (2' - メトキシフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - クロルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - ニトロフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' , 5' - または 3' , 4' - ジクロルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - スルファモイルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - メチルスルホニルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

2、6 - ジヒドロキシ - 3 - シアノ - 4 - メチルピリジン、

1 - メチル - 3 - シアノ - 4 - エチル - 6 - ヒドロキシピリドン - (2)、

1 - アミノ - 3 - シアノ - 4 - メチル - 6 -

4 - メチルフェノール、

3 - ジアルキルアミノフェノール、特に 3 - ジメチルアミノ - および 3 - ジエチルアミノフェノール、

4 - t - ブチルフェノール、

4 - t - アミルフェノール、

2 - または 3 - アセチルアミノ - 4 - メチルフェノール、

2 - メトキシカルボニルアミノ - 4 - メチルフェノール、

2 - エトキシカルボニルアミノ - 4 - メチルフェノール、

3、4 - ジメチルフェノールおよび 2、4 - ジメチルフェノール、

1 - (4' - アミノフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - クロル - 4' - または - 5' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾ

ロキシピリドン - (2)、

1 - フェニル - 3 - カルボンアミド - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシピリドン - (2)、

アセトアセトアニリド、

アセトアセト - o - , - m - または - p - スルホアニリド、

アセトアセト - 4 - (β - ヒドロキシエチルスルホニル) - アニリド、

アセトアセト - o - アニシジド、

アセトアセトナフチルアミド、

アセトアセト - o - トルイジド、

アセトアセト - o - クロルアニリド、

アセトアセト - m - または - p - クロルアニリド、

アセトアセトアニリド - 3 - または - 4 - スルホンアミド、

アセトアセト - 3 - または - 4 - アミノアニリド、

アセトアセト - m - キシリジド、

ベンゾイル酢酸アニリド、

ロン、

1 - (2' - メチル - 6' - クロルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - メチル - 4' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - (2' - , 3' - または 4' - クロル - または メチル - または スルホフェニル) - 3 - カルボキシ - 5 - ビラゾロン、

1 - [5' - スルホナフチル(2')] - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - [4" - アミノ - 2' , 2" - ジスルホスチルベン - (4')] - 3 - メチル - 5 - ビラゾロン、

1 - エチル - 3 - シアノ - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシピリドン - (2)、

1 - エチル - 3 - スルホメチル - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシピリドン - (2)、

2、6 - ジヒドロキシ - 3 - シアノ - 4 - スルホメチルピリジン、

2、4、6 - トリヒドロキシピリミジン、

カップリング位置に隣接していない位置でカップリング成分に結合している金属錯体形成に適する2つの基を有するカップリング成分の例としては、たとえば、8-ヒドロキシキノリンが挙げられる。

クロム原子、コバルト原子、ニッケル原子または鉄原子を供与する化合物としては、たとえば、当該金属の通常の塩または錯化合物が考慮される。例示すればつぎのごとき化合物である。塩化クロム(Ⅲ)、フッ化クロム(Ⅲ)、酢酸クロム(Ⅲ)、 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 、ギ酸クロム(Ⅲ)、硫酸コバルト(Ⅱ)、酢酸コバルト(Ⅱ)、コハク酸コバルト、新鮮な沈殿水酸化コバルト(Ⅱ)、硫酸ニッケル、塩化鉄(Ⅲ)；および鉄およびクロムの錯化合物、脂肪族ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸または芳香族ヒドロキシカルボン酸たとえばクロムサリチル酸ナトリウム。

本発明の方法の好ましい実施態様としての式

なおX及びYはアゾ基に隣接する位置においてA及びBに結合されている]の対称形1:2-金属錯塩アゾ染料を製造する方法は、式

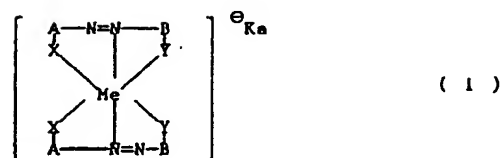


(式中、AとXは式(1)において定義した意味を有する)のアミンをジアゾ化し、そして式



(式中、BとYは式(1)において定義した意味を有する)のカップリング成分の溶液がクロム原子、コバルト原子または鉄原子、特にクロム原子または鉄原子を供与する化合物を含有しているそのカップリング成分に該ジアゾニウム塩をカップリングすることを特徴とする。

同じく本発明の方法の好ましい実施態様として、少なくとも2つの対称形1:2-クロム-



[式中、

Aはそれぞれベンゼン系またはナフタリン系のジアゾ成分のカップリング成分同一の残基、

Bはそれぞれベンゼン系またはナフタリン系または複素環系の同一の残基、

Xはそれぞれ-O-または-COO-基、

Yはそれぞれ-O-または-N(R)-基(ここでRは水素、C₁-C₄-アルキルまたはフェニルを意味する)を意味し、

Meはクロム、コバルトまたは鉄、好ましくはクロムまたはコバルト、

そしてKaは陽イオンを意味する、

なくとも1つの非対称形1:2-クロム-、1:2-コバルト-または1:2-鉄-錯塩とからなる混合1:2-金属錯塩アゾ染料を製造する方法は、少なくとも1種の式(2)のアミンを少なくとも1種の式(3)のカップリング成分にカップリングし、この際該カップリング成分の溶液がクロム原子、コバルト原子または鉄原子を供与する化合物を含有しており、また少なくとも2つの式(2)のアミンまたは少なくとも2つの式(3)のカップリング成分が使用されされることを特徴とする。本発明の方法により1:2-クロム錯塩または1:2-コバルト錯塩を製造するのが好ましい。

上記した本発明の方法の2つの好ましい実施態様においては、Aが場合によってはC₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、スルファモイル、N-C₁-C₄-アルキルスルファモイル、N-C₁-C₄-アルコキシ-C₁-C₄-アルキルスルファモイル、フェニルアミノスルホニル、カル

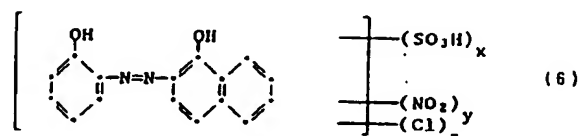
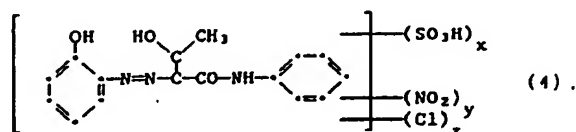
ボキシフェニルアミノスルホニル、 $C_1 - C_4$ -アルキルスルホニル、 $C_2 - C_6$ -アルカノイルアミノ、シアノ、トリフルオロメチルまたはスルホによって置換されたベンゼン系またはナフタリン系の残基を意味する式

(2) のアミンを使用するのが有利である。

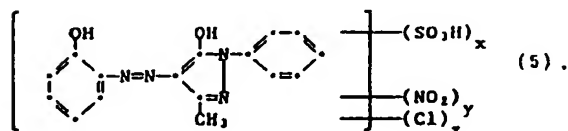
式(3)のカップリング成分としては、場合によってはハロゲン、 $C_1 - C_4$ -アルキル、シアノ、スルファモイル、 $C_2 - C_6$ -アルカノイルアミノ、 $C_3 - C_6$ -アルコキシカルボニルアミノ、 $C_1 - C_4$ -アルキルスルホニルアミノ、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、スルホ、ヒドロキシル、フェニルまたは $-SO_2-CH_2-$ によって置換されたアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-または2-ナフトールまたは2-ナフチルアミンを使用するのが有利である。さらに式(3)のカップリング成分としては、場合によっては $C_1 - C_6$ -アルキルによって置換されたフェノールも使用しうる。

対称形1:2-クロム錯塩アゾ染料または1:2-コバルト錯塩アゾ染料を製造するためのもう1つの本発明の方法の好ましい実施態様によれば、場合によっては上記した置換基によってさらに置換されることが出来るベンゼン系またはナフタリン系のアミンをジアソ化し、そしてそのジアソニウム塩を金属錯体形成に適する基を二つ含有する複素環式カップリング成分にカップリングする。この本発明の方法の実施態様の場合、特に好ましくはアミンとしてベンゼン系のアミン、とくにアニリンスルホン酸が、そしてカップリング成分として8-ヒドロキシキノリンが使用される。そしてこの実施態様においては金属供与化合物としてはコバルト原子を供与する化合物が特に好ましく使用される。

本発明の方法の重要な実施態様は下記式の染料の製造である：



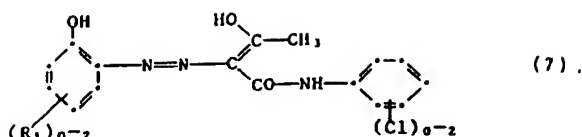
1:2-クロム、1:2-コバルトまたは1:2-鉄錯塩



1:2-クロム、1:2-コバルトまたは1:2-鉄錯塩

1:2-クロム、1:2-コバルトまたは1:2-鉄錯塩、式(4)乃至(6)において、 x は1または2の数であり、好ましくは1であり、 y は0、1または2の数であり、好ましくは1であり、そして z は0、1または2の数であり、好ましくは0または1である。

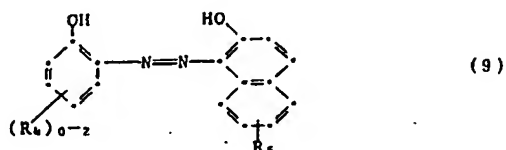
本発明の方法の特に好ましい実施態様は下記式の染料の製造である：



1:2-コバルト錯塩

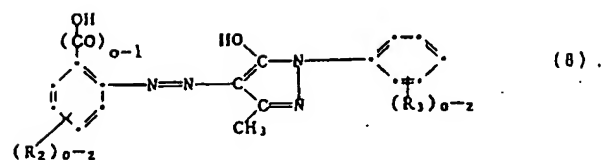
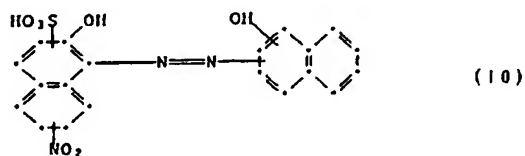
[式中、 $(R_1)_{0-2}$ は0乃至2個の置換基 R_1 を意味し、 R_1 は互いに独立的に C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、スルファモイル、スルホ、 $N-C_1-C_4$ -アルキルスルファモイル、 $N-C_1-C_2$ -アルコキシ- C_1-C_2 -アルキルスルファモイル、フェニルアミノスルホニル、カルボキシフェニルアミノスルホニル、 C_1-C_4 -アルキルスルホニルまたはアセチルアミノでありうる]：

C_4 -アルキル、シアノ、スルホまたはスルファモイルでありうる]：



1:2-コバルト錯塩または1:2-クロム錯塩

[式中、 R_6 は式(7)中の R_1 と同じ意味を有し、 R_5 は水素、アセチルアミノ、メトキシカルバモイルまたはメチルスルファモイルを意味する]：

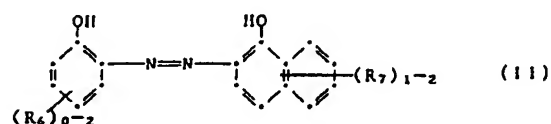


1:2-コバルト錯塩または1:2-クロム錯塩

[式中、 $(R_2)_{0-2}$ は0乃至2個の置換基 R_2 を意味し、 R_2 は互いに独立的に C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、スルファモイル、スルホ、 $N-C_1-C_4$ -アルキルスルファモイル、 $N-C_1-C_2$ -アルコキシ- C_1-C_2 -アルキルスルファモイル、フェニルアミノスルホニル、カルボキシフェニルアミノスルホニル、 C_1-C_4 -アルキルスルホニルまたはアセチルアミノであり得、そして

$(R_3)_{0-2}$ は0乃至2個の置換基 R_3 を意味し、 R_3 は互いに独立的にハロゲン、 C_1 -

1:2-コバルト錯塩または1:2-クロム錯塩



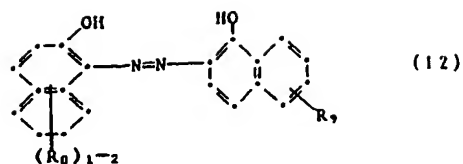
1:2-コバルト錯塩または1:2-クロム錯塩

[式中、 R_6 は式(7)中の R_1 と同じ意味を有し、そして $(R_7)_{1-2}$ は1乃至2個の置換基 R_7 を意味し、 R_7 は互いに独立的にハロゲン、メチル、メトキシまたはスルホを意味するか、あるいは2つの隣接する置換基 R_7 は閉じた架橋メンバー- SO_2 、 CH_2 - O -を形成しうる]：

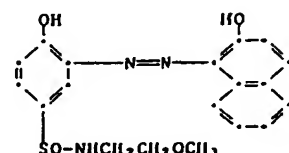
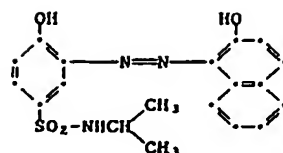
特開昭62-225563 (15)

1:2-コバルト錯塩

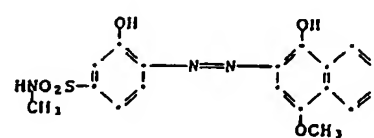
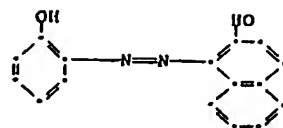
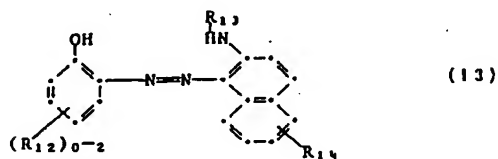
[式中、 R_{12} は式(7)の R_1 と同じ意味を有し、 R_{13} は水素またはフェニル、そして R_{14} は水素またはスルホである] :



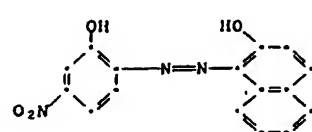
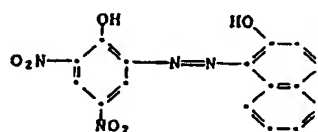
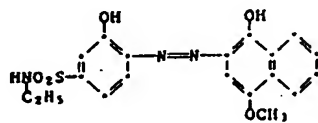
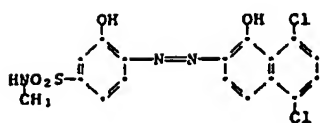
1:2-コバルト錯塩または1:2-クロム錯塩
[式中、 $(R_8)_{1-2}$ は1乃至2個の置換基 R_8 を意味し、 R_9 は互いに独立的にスルホまたはニトロを意味し、そして R_9 は水素またはヒドロキシルを意味する] :



1:2-コバルト錯塩 (14)、1:2-コバルト錯塩 (15)



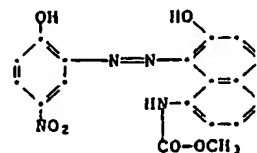
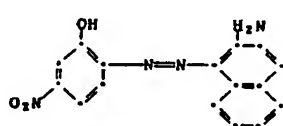
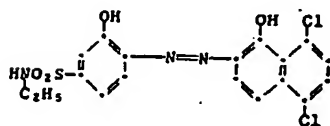
1:2-コバルト錯塩 (16)、1:2-クロム錯塩 (17)



1:2-クロム錯塩 (22)、1:2-クロム錯塩 (23)

1:2-クロム錯塩 (18)、

1:2-クロム錯塩 (19)



1:2-クロム錯塩

クロムまたはコバルト供与剤の存在下でのアミンのジアゾ化とそのジアゾニウム塩のカップリング成分へのカップリングとによる式(7)乃至(24)の染料の製造は、式

(2) 及び (3) の化合物を使用した前記のジアゾ化、カップリングおよび金属化と同様に実施される。

本発明の特に好ましい実施態様においては、式 (2) のアミンとして少なくとも1種の下記アミンが使用されそして式 (3) のカップリング成分として下記化合物が使用される。アミン：

2-アミノ-5-スルファモイルフェノール、

2-アミノ-5-または-4-ニトロフェノール、

2-アミノ-4-ニトロ-6-スルホフェノール、

2-アミノ-6-メチルフェノール-4-スルホン酸、

2-アミノ-4-メチル-5-ニトロフェノール、

2-アミノ-4-クロル-5-ニトロフェノール、

カップリング成分：

2-ナフトール、

5、8-ジクロル-1-ナフトール、

1-(3'-メチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、

1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、

1-(2'、5'-ジクロル-または3'、4'-ジクロルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、

1-(2'-または3'-または4'-クロルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、

2-ナフチルアミン-6-スルホン酸メチルアミド、

アセトアセト-2'-クロルまたは-3'-クロルアニリド、

1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、

アセト酢酸アニリド、

2-アミノ安息香酸、

2-アミノ-5-スルホ安息香酸、

2-アミノ-6-ニトロフェノール-4-スルホン酸、

2-アミノ-4-クロルフェノール-5-スルファミド、

1-アミノ-2-ヒドロキシ-6-ニトロナフタリン-4-スルホン酸、

1-アミノ-2-ヒドロキシナフタリン-4-スルホン酸、

2-アミノ-4-クロルフェノール-5-スルホアミド、

1-アミノ-2-ヒドロキシ-6-ニトロナフタリン-4-スルホン酸、

1-アミノ-2-ヒドロキシナフタリン-4-スルホン酸、

2-アミノフェノール-4-β-メトキシエチルスルホン酸、

2-アミノフェノール-4-[2'-カルボキシフェニル]-スルホン酸アミド、

1-ナフトール-3-または-4-または-5-スルホン酸、

2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、

4-ジメチルエチルメチルフェノール、

1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、

同じく本発明の方法の特に好ましい実施態様においては、アニリン-3-スルホン酸をジアゾ化し、そしてこのジアゾニウム塩を8-ヒドロキシキノリンにカップリングし、このカップリングをコバルト原子を供与する化合物の存在下で実施する。

本発明の方法においては、アミンとカップリング成分とモル比あるいは全アミンの合計と全カップリング成分の合計とのモル比は、好ましくは0.8:1.0乃至1.2:1.0であり、特に好ましくは0.9:1.0乃至1.1:1.0である。

本発明の方法においては、アミンの合計またはカップリング成分の合計と金属化剤との

モル比は好ましくは1.2 : 1.0乃至2.4 : 1.0であり、特に好ましくは1.6 : 1.0乃至2 : 1である。

一般に、本発明の方法においては金属塩は1乃至20重量%過剰で使用するのが有利であることが認められている。

本発明の方法によって得られる染料は、その遊離酸の形態であるいは好ましくはその塩の形態で存在しうる。塩としては、たとえば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、またはアンモニウム塩あるいは有機アミンの塩が考慮される。例示すれば、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、あるいはトリエタノールアミン塩である。

本発明による染料は、それ自体公知の方法で単離することができ、そして使用のための乾燥製品に加工することができる。単離は好ましくは出来るだけ低温で塩析と濾過によって行うか、あるいは逆透析または限外濾過に

つ鮮明な色を呈する。そして全般的に堅牢性が良好であり、特に耐光堅牢性および湿潤堅牢性が優れている。

上記した繊維材料は各種の加工形態でありうる。たとえば、ファイバー、糸、織物またはニットでありうる。

以下本発明をさらに実施例によって説明する。実施例中の部は重量部である。重量部と容量部との関係はグラムと立方センチとの関係と同じである。

実施例1

水160部と30%水酸化ナトリウム22.5部とに2-アミノ-5-ニトロフェノール34.7部を溶解し、この溶液に塩化ナトリウム22.5部と塩化マグネシウム4部とを添加する。さらにつぎに4規定亜硝酸ナトリウム溶液56.3部を加え、そして水で体積を350部に調整する。この溶液を、水200部中ナフタリン-1-スルホン酸108部と33%塩酸22.5部との混合物

によって実施される。濾過された染料は場合によっては増量剤および/または緩衝剤を添加した後、たとえば同部量のリン酸モノナトリウムとリン酸ジナトリウムとの混合物を添加した後、乾燥する。乾燥は高過ぎない温度かつ減圧下で実施するのが好ましい。特定の場合には全製造混合物を噴霧乾燥することによって本発明による乾燥製品が直接的に、すなわち中間を体単離することなく製造できる。

本発明の方法によって得られる1:2-金属錯塩アゾ染料は各種の材料の染色および媒染に適する。とりわけ絹、皮革、羊毛のような動物性材料の染色に好適である。しかしまた、ポリアミド（特にポリアミド6およびポリアミド66）、ポリウレタンまたはポリアクリロニトリルからの合成繊維の染色および媒染にも適用できる。また木材媒染染料としても使用することができる。本染料は弱アルカリ性浴、中性浴または弱酸性浴、特に酢酸酸性浴からの染色に好適である。染色物は均染か

に入れる。この際、黄色のジアゾニウム塩結晶の濃厚懸濁物が生じる。

この懸濁物の温度を水で10℃以下に保持しながら約45分間攪拌をつづける。このジアゾニウム塩の懸濁物に、2-アミノナフタリン-6-スルホン酸-N-メチルアミド149.6部、2-アミノナフタリン-6-スルホン酸6部および硫酸コバルト16.6部を含むし、水で体積を300部に調整した50℃の温懸濁液を加える。添加終了後の温度は20乃至30℃、そしてpHは1.5乃至1.7である。これの添加終了後ただちに約75℃まで加熱し、そして約75℃で2時間攪拌する。この懸濁物に75℃の温度で塩化ナトリウムを67.5部添加し、そして30%水酸化ナトリウムでpH8に調整する。微結晶形態で存在する染料を濾過分離し、65℃で乾燥する。

これによって得られた染料はウールを良好な堅牢性を有する青色に染色する。

実施例 2

60℃の水80部中の2-アミノフェノール-5-スルファミド44.6部に33%塩酸40部を加える。得られた微懸濁物に水15部と氷100部との混合物中の塩化マグネシウム8部を添加し、つぎに4規定亜硝酸ナトリウム溶液56.3部を添加する。この際、温度を10℃以下に保持する。さらに約1時間搅拌をつづけ、30%水酸化ナトリウム18部でpHを3に調整し、氷300部を加える。

このジアゾニウム塩の懸濁物に、0℃以下の温度で、5、8-ジクロル-1-ナフトール50.34部、3%クロムサリチル酸ナトリウム溶液456部、20%水酸化ナトリウム38.5部、及び氷100部を含有している溶液を加える。添加終了後ただちに30%水酸化ナトリウムでpHを12.5に調整し、そして約2時間搅拌をつづける。次ぎに酢酸でpHを9乃至9.5に調整し、そしてこの反

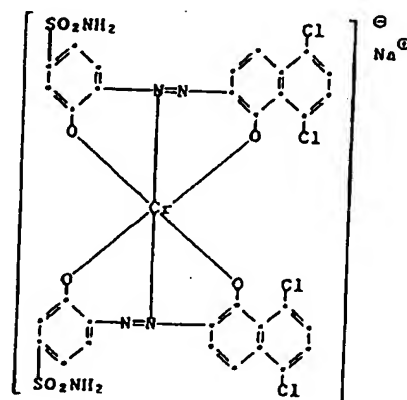
青色に染色する。

実施例 3

水140部に2-アミノ-4-クロルフェノール-5-スルファミド31.2部を入れてよく搅拌しそして32%塩酸16.7部を加える。75部の氷を添加して温度を約0℃まで下げる。これを強力に搅拌しながら4規定の亜硝酸ナトリウム溶液35部を加える。この際、温度が20乃至25℃に上昇する。このあとさらに30分間搅拌し、そして得られたジアゾニウム塩懸濁物を、3%クロムサリチル酸ナトリウム溶液216部、1-フェニル-3-メチル-ピラゾール-5-オン25.6部および30%水酸化ナトリウム13.4部を含有している50℃の温溶液に加え、添加後ただちに80℃まで加熱し、pHを8.5乃至9に調整したあと100℃まで加熱する。100℃で90分間搅拌し、体積が800部となるまで水を加え、80%酢酸でpHを5.0に調整し、そして30分間搅拌

応溶液を100℃まで加熱する。水酸化ナトリウムでpH値を9.5の一定値に保持し、さらに約2時間搅拌する。この後、酢酸でpHを7に調整し、95部の塩化ナトリウムを少しずつ添加し、生成物を濾過分離し、65℃で乾燥する。

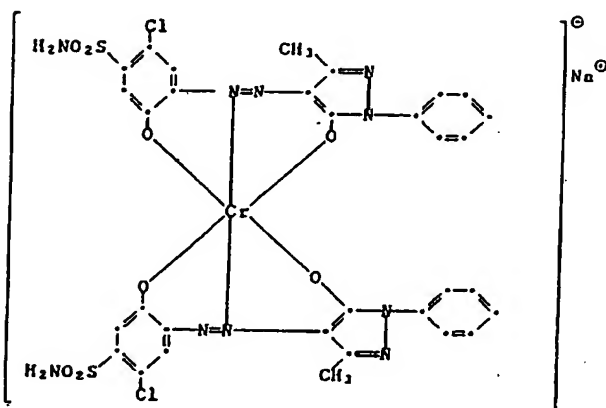
しかして下記式の染料が得られる。



この染料はウールを良好な堅牢性を有する

する。このあと塩化ナトリウムで塩析し、その沈殿を濾過分離し、65℃で乾燥する。

しかして下記式の染料が得られる。



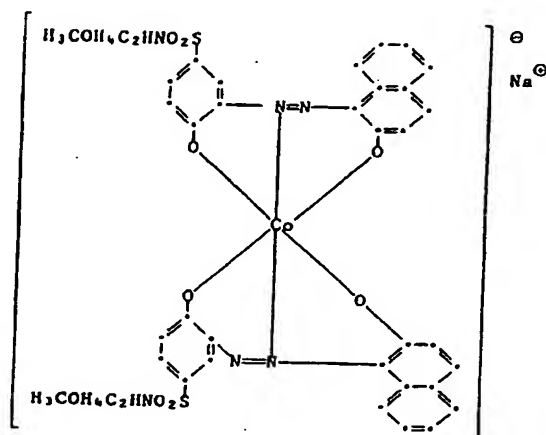
この染料はウールを良好な堅牢性を有する赤色に染色する。

実施例 4

30℃の温度で、30%水酸化ナトリウム36部を加えた水100部に2-アミノフェノール-4-N-(β-メトキシエチル)-スルホン酸アミド37部を溶解し、そして清澄濾過する。ついで水200部と33%塩酸40部とを添加する。この溶液の温度を約-6℃とする。この溶液に4規定亜硝酸ナトリウム溶液37.5部を添加し、30分間攪拌する。このジアゾニウム塩溶液を細流の形で、水210部、2-ナフトール22.2部、30%水酸化ナトリウム31部、及び硫酸コバルト10.7部を含有している溶液に添加する。添加の間30%水酸化ナトリウムでpH値を約9.25に調整し、そして添加終了後この懸濁物を75℃まで加熱する。75℃で約1時間攪拌したのち80%酢酸でpHを5.5に調整し、5分後に再度30%水酸化ナトリウムでpHを9.25に調整し、そして約75分間攪拌をつづける。次ぎにこの懸濁物を水で稀釈して体積1500部に調整し、

塩化ナトリウム150部を添加し、15分間攪拌し、そして80%酢酸でpHを7に調整する。このあと生成物を濾過分離して乾燥する。

しかして下記式の染料が得られる。



この染料はウールを良好な堅牢性を有するボルドー色に染色する。

実施例5

2-アミノ-6-ニトロフェノール-4-スルホン酸23.4部を水100部に入れ、2規定水酸化ナトリウムでpHを7.5に調整する。得られた溶液に32%塩酸22.4部と氷160部とを加えて0℃まで冷却する。ついで4規定亜硝酸ナトリウム溶液28部を30分間で添加し、そして120部の氷で温度を15℃以下に保持する。

このジアゾニウム塩溶液に、1、3'-クロルフェニル-3-メチルピラゾール-5-オン21.4部、結晶酢酸ナトリウム13.6部およびクロム2.6部(33%塩基性硫酸クロム(III)粉末として)からなるpH6に調整された冷懸濁物を5分間で添加する。この際、2規定水酸化ナトリウムで混合物のpH値を6に調整し、そして温度をゆっくりと40℃まで上昇させる。

このpH値で1乃至2時間反応混合物の攪拌をつづけ、そのあと反応が完了するまで逆流

加熱する。

生成された染料を室温において塩化ナトリウム15容量%と塩化カリウム15容量%とで塩析し、濾過分離して乾燥する。

得られた染料はウール、ポリアミド、レザー、木材および紙を良好な堅牢性を有する赤色に染色する。

硫酸クロムの代りにを硫酸コバルトを使用すると赤褐色染料が得られる。

実施例6

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4部を40部の水に懸濁し、そして20%塩酸20部を添加する。氷120部を加えたのち4規定亜硝酸ナトリウム溶液28部でジアゾ化し、そして終りに結晶性酢酸ナトリウム13.6部を加える。

このジアゾ懸濁物に下記成分からの溶液を加える：

1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン 26.7部

| | |
|-------------------------|------|
| 水 | 100部 |
| 3M FeCl ₃ 溶液 | 17部 |
| 酒石酸 | 15部 |

2 規定水酸化ナトリウムでpHを9に調整。

この際、さらに2 規定水酸化ナトリウムを加えてこの溶液のpH値を6に保持する。40℃で2時間攪拌したのち、温度を80℃まで上げ、そして6時間この温度に保持する。この時間経過後、塩化ナトリウム20容置%と塩化カリウム5容置%とを添加し、室温まで冷却する。濾過、乾燥後に暗色粉末が得られ、これはウール、ポリアミド、レザー、木材および紙を堅牢性良好な褐色に染色する。

実施例 7

2-アミノ-4-ニトロフェノール-6-スルホン酸17.5部を5.0部の水と氷150部とに加える。ついで、32%塩酸17.2部を加えた後、4 規定亜硝酸ナトリウム溶液18.5部でジアゾ化する。

このジアゾ溶液を、下記成分を含む混合物

%塩酸47.5部を添加し、そして水に溶解した亜硝酸ナトリウム20.7部でジアゾ化する。

このジアゾニウム塩の懸濁物を、アセト酢酸-2'-クロルアニリド66.5部、水200部、濃水酸化ナトリウム40部、硫酸コバルト22.3部および3-ニトロベンゼンスルホン酸10部とを含み、pH8に調整された懸濁物に添加する。pHを7.5に調整し、そして温度を50℃まで上げる。反応終了後に黄色染料が、使用したジアゾ成分を基準にして計算して85%の収率で得られる。この染料はウールを堅牢性良好な黄色に染色する。

実施例 9

アニリン-3-スルホン酸34.6gを常法により4N亜硝酸ナトリウム溶液50mlと水性塩酸とを使用してジアゾ化する。1M硫酸コバルト溶液1.00mlを滴下したのち、塩酸に溶解した8-オキシキノリンの29.1

に加える。

| | |
|--------------------------|-------|
| アセト酢酸アニリド | 13.9部 |
| 水酸化ナトリウム(30%) | 11.6部 |
| 硫酸コバルト・7H ₂ O | 11.0部 |

このジアゾ溶液の添加の間、2 規定水酸化ナトリウムでpHを8乃至10に保持し、そして温度を40℃まで上昇させる。1時間後にこの混合物の温度を85℃まで上げ、30分間2 規定塩酸でpHを5.5に調整し、その後2 規定水酸化ナトリウムで再びpHを9にもどす。反応終了後に水を回転蒸発器で除去する。

しかして黄色の粉末が得られ、この粉末はウール、ポリアミド、レザー、木材および紙を堅牢性良好な黄色に染色する。

実施例 8

2-アミノフェノール-4-(2'-カルボキシ)-スルホアニリド92.4部を180部の水中にホモゲナイズし、そして水を用いて温度を5℃に調整する。ついで32

gを添加する。pH値は約1、そして温度は約10℃である。水酸化ナトリウムでこのpHを5に調整し、そして温度をゆっくりと40℃まで上げる。ジアゾニウム塩がもはや検出されなくなったら80℃まで加熱する。約3乃至6時間後に金属化が終了し、そして水を回転蒸発器で蒸発する。しかして暗色粉末約135gが得られる。この粉末はレザーを黄褐色に染色する。

上記実施例1乃至9と同様に、ただし前記実施例中で使用されたアミン、カップリング成分、金属の代りに、次ぎの表の第2欄に記載したアミン、第3欄に記載したカップリング成分、及び第4欄に記載した金属を使用して操作を実施した。これによって表の第5欄に記載した色にウールを染色する1:2-金属錯塩アゾ染料が得られた。

表 1

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|----|-------|-----------------|-----|------|
| 1. | | | Co | 黄色 |
| 2. | | | Fe | 黄色 |
| 3. | | | Cr | オレンジ |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|----|-------|-----------------|-----|------|
| 4. | | | Cr | オレンジ |
| 5. | | | Co | 黄褐色 |
| 6. | | | Fe | 黄褐色 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|----|-------|-----------------|-----|------|
| 7. | | | Cr | 赤 |
| 8. | | | Co | オレンジ |
| 9. | | | Fe | 紺色 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 10. | | | Cr | 青紫 |
| 11. | | | Co | 赤紫 |
| 12. | | | Fe | 紺紫色 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 13. | | | Co | 赤褐色 |
| 14. | | | Cr | 赤 |
| 15. | | | Cr | 赤 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 16. | | | Co | 黄色 |
| 17. | | | Cr | 赤 |
| 18. | | | Co | 赤褐色 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 19. | | | Co | 赤褐色 |
| 20. | | | Cr | 赤 |
| 21. | | | Cr | 赤 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|--------|
| 22. | | | Co | 黄褐色 |
| 23. | | | Cr | 青 |
| 24. | | | Co | バイオレット |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 25. | | | Cr | 青 |
| 26. | | | Cr | グレー |
| 27. | | | Co | グレー |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------|-----------------|-----|--------|
| 28. | | | Cr | バイオレット |
| 29. | | | Co | ボルドー色 |
| 30. | | | Cr | ボルドー色 |

表1 (つづき)

| 例 | アミン | カップリング成分 | 金属 | 色 |
|-----|-----|----------|----|--------|
| 31. | | | Co | オレンジ |
| 32. | | | Cr | 青 |
| 33. | | | Co | バイオレット |

表1 (つづき)

| 例 | アミン | カップリング成分 | 金属 | 色 |
|-----|-----|----------|----|--------|
| 34. | | | Cr | 青 |
| 35. | | | Co | バイオレット |
| 36. | | | Cr | 青 |

表 1 (つづき)

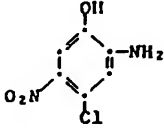
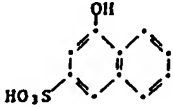
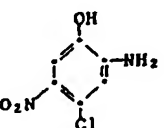
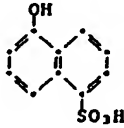
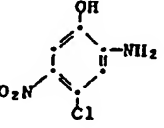
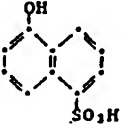
| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|
| 37. |  |  | Co | バイオレット |
| 38. |  |  | Cr | 黄 |
| 39. |  |  | Co | バイオレット |

表 1 (つづき)

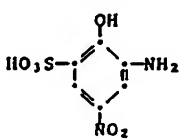
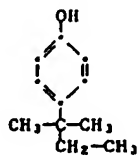
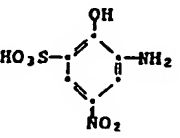
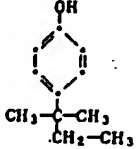
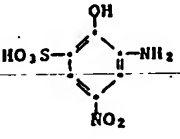
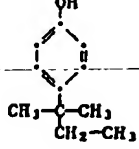
| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
| 40. |  |  | Cr | 褐色 |
| 41. |  |  | Co | 褐色 |
| 42. |  |  | Fe | 褐色 |

表 1 (つづき)

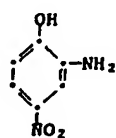
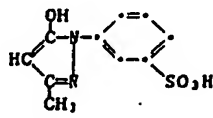
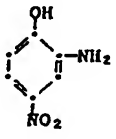
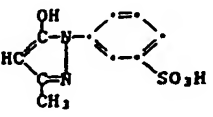
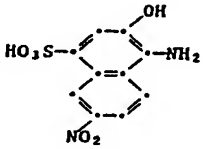

| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|
| 43. |  |  | Cr | オレンジ |
| 44. |  |  | Co | 黄色 |
| 45. |  |  | Cr | 黒 |

表 1 (つづき)

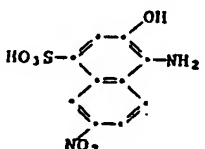
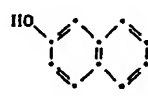
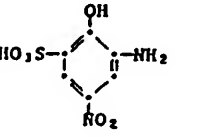
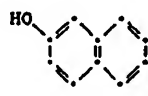
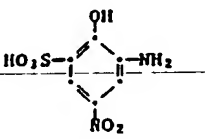
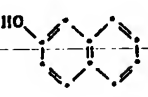
| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|
| 46. |  |  | Co | コリント色 |
| 47. |  |  | Co | ボルドー |
| 48. |  |  | Cr | グレー |

表 1 (つづき)

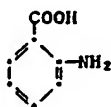
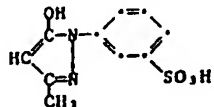
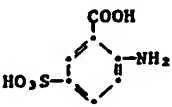
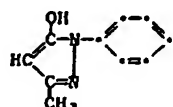
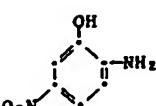
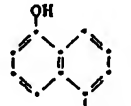
| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|
| 49. |  |  | Cr | 黄色 |
| 50. |  |  | Cr | 黄色 |
| 51. |  |  | Co | バイオレット |

表 1 (つづき)

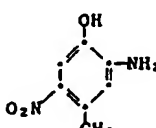
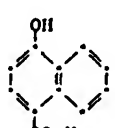
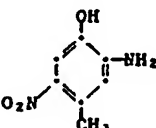
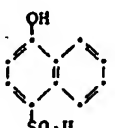
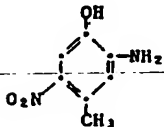
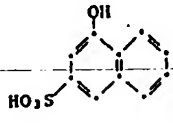
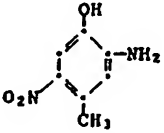
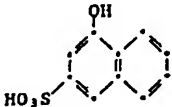
| 例 | ア ミ ン | カ ッ プ リ ン グ 成 分 | 金 属 | 色 |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|
| 52. |  |  | Cr | 青 |
| 53. |  |  | Co | バイオレット |
| 54. |  |  | Cr | 青 |

表 1 (つづき)

| 例 | ア ミ ン | カップリング成分 | 金属 | 色 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|--------|
| 55. |  |  | Co | バイオレット |

第 1 頁の続き

優先権主張

⑫ 1986 年 7 月 30 日 ⑬ スイス (C H) ⑭ 3061/86-5

⑯ 発 明 者

アロイス プンテナー スイス国, ラインフェルデン 4310, プルファアーヴェク